

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-034732

(43)Date of publication of application : 12.02.1993

(51)Int.Cl.

G02F 1/15

(21)Application number : 03-314774

(71)Applicant : TONEN CORP

(22)Date of filing : 28.11.1991

(72)Inventor : MIZUNO YOSHIKI
MUKODA KUMIKO
KOSEKI KEIICHI
SAKURADA SATOSHI

(30)Priority

Priority number : 02329887 Priority date : 30.11.1990 Priority country : JP

(54) ELECTROLYTIC THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the electrolytic thin film which has excellent transparency and less scatters light.

CONSTITUTION: This electrolytic thin film is constituted by packing an electrolyte contg. at least one kind of benzonitrile, benzaldehyde, methyl salicilate, benzyl alcohol, 3-chlorobenzyl cyanide, benzyl cyanide, α -trinitrile and ethylene glycol monophenyl ether in the pores of a solid high-polymer porous thin film having 1.48 to 1.56 refractive index.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-34732

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 2 月 12 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/15	5 0 7	8807-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平3-314774	(71) 出願人	390022998 東燃株式会社 東京都千代田区一ツ橋 1 丁目 1 番 1 号
(22) 出願日	平成 3 年 (1991) 11 月 28 日	(72) 発明者	水野 祥樹 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1 丁目 3 番 1 号 東燃株式会社総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平2-329887	(72) 発明者	向田 久美子 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1 丁目 3 番 1 号 東燃株式会社総合研究所内
(32) 優先日	平 2 (1990) 11 月 30 日	(72) 発明者	古関 恵一 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1 丁目 3 番 1 号 東燃株式会社総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 久保田 耕平 (外 5 名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解質薄膜

(57) 【要約】

【目的】 透明性に優れ光散乱の少ない電解質薄膜を提供する。

【構成】 屈折率 1.48~1.56 の固体高分子多孔性薄膜の空孔中に、ベンゾニトリル、ベンズアルデヒド、サリチル酸メチル、ベンジルアルコール、3-クロロベンジルシアナイド、ベンジルシアナイド、 α -トリニトリルおよびエチレングリコールモノフェニルエーテルのうち少なくとも 1 種を溶媒として含む電解液を充填して成る電解質薄膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 屈折率1.48~1.56の固体高分子多孔性薄膜の空孔中に、ベンゾニトリル、ベンズアルデヒド、サリチル酸メチル、ベンジルアルコール、3-クロロベンジルシアナイド、ベンジルシアナイド、 α -トリニトリルおよびエチレングリコールモノフェニルエーテルのうち少なくとも1種を溶媒として含む電解液を充填して成る電解質薄膜。

【請求項2】 請求項1記載の電解質薄膜を構成する固体高分子が重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィンからなり、かつ該電解質薄膜を電解質として用いたことを特徴とするエレクトロクロミック素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電解質薄膜に関する。さらに詳しく述べるならば、本発明は、空孔中に電解液を充填した多孔性高分子薄膜からなる電解質、特にエレクトロクロミック素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 エレクトロクロミック素子の構造はエレクトロクロミック電極と対極との間に電解質を配して成り、両極間に電圧を印加すると、電圧に応じて、着色、消色が可逆的に起こるものである。対極は、これもエレクトロクロミック素子で構成して着色表示に利用することも出来る。

【0003】 電解質の形成方法には TaO_5 を蒸着などにより、成膜する方法や有機電解液や高分子電解質薄膜を両極間に挟む方法などがある。特に高分子電解質薄膜や多孔性高分子フィルムの空孔中に有機電解液を充填した薄膜を挟む方法では、この工程が電極形成の後になるため電極製造の際に電解質を劣化させることがなく、また合わせガラスのプロセスでエレクトロクロミック素子を製作できるなどの利点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 多孔性高分子フィルムの空孔中に有機電解液を充填した薄膜を用いる方法では、電解液の溶媒としてプロピレンカーボネート、ジメトキシエタン、 γ -ブチラクトン、アセトニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドなどが用いられているが、いずれの溶媒の屈折率(n_D^{20})も1.48以下であり、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの代表的多孔性薄膜の屈折率よりも小さい。このため、上記溶媒を多孔膜に充填すると、同膜に光散乱が生じるため、エレクトロクロミック素子の光学的用途(ECウィンドウ、表示素子など)への応用を困難にしている。

【0005】 そこで本発明は光散乱の少ない透明性に優れた電解質層を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記目的を達

成するために、高分子多孔性薄膜の空孔中に充填する電解液の溶媒としてベンゾニトリル、ベンジルアルデヒド、ベンジルアルコール、サリチル酸メチル、3-クロロベンジルシアナイド、ベンジルシアナイド、 α -トリニトリルおよびエチレングリコールモノフェニルエーテルのうち少なくとも1種を含むことを特徴とする電解質薄膜を提供する。

【0007】 本発明に用いられる電解質は、固体高分子多孔性薄膜の空孔中に電解液を充填してなる電解質薄膜からなる。この電解質薄膜は全体としては固体として取扱うことができ、液漏れの心配がなく、しかもイオン電導性に優れることができる。また、薄膜化が可能である。このような固体高分子多孔性薄膜としては、膜厚が $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 、空孔率が40%~90%、破断強度が 200 kg/cm^2 以上、平均貫通孔径が $0.001 \mu\text{m} \sim 0.7 \mu\text{m}$ のものが好ましく使用される。

【0008】 薄膜の厚さは一般に $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ である。厚さが $0.1 \mu\text{m}$ 未満では支持膜としての機械的強度の低下および取り扱い性の面から実用に供することが難しい。一方、 $50 \mu\text{m}$ を超える場合に実効抵抗を低く抑えるという観点から好ましくない。多孔性薄膜の空孔率は、40%~90%とするのがよく、好ましくは60%~90%の範囲である。空孔率が40%未満では電解質としてのイオン導電性が不十分となり、一方90%を超えると支持膜としての機能的強度が小さくなり実用に供することが難しい。

【0009】 平均貫通孔径は、空孔中にイオン導電体を固定化できればよいが、一般に $0.001 \mu\text{m} \sim 0.7 \mu\text{m}$ である。好ましい平均貫通孔径は高分子膜の材質や孔の形状にもよる。高分子膜の破断強度は一般に 200 kg/cm^2 以上、より好ましくは 500 kg/cm^2 以上を有することにより支持膜としての実用化に好適である。本発明に用いる多孔性薄膜は上記のようなイオン導電体の支持体としての機能を持ち、機械的強度の優れた高分子材料からなる。

【0010】 化学的安定性の観点から、例えばポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンを用いることができるが、本発明の多孔構造の設計や薄膜化と機械的強度の両立の容易さの観点から好適な高分子材料の1例は、特に重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリオレフィンである。すなわち、オレフィンの単独重合体または共重合体の、結晶性の線状ポリオレフィンで、その重量平均分子量が 5×10^5 以上、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ のものである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1などがあげられる。これらのうちでは重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリエチレンまたはポリプロピレンが好ましい。ポリオレフィンの重量平均分子量は、得ら

れる透過膜の機械的強度に影響する。超高分子量ポリオレフィン、超延伸により極薄で高強度の製膜を可能とし、実効抵抗の低い高イオン導電性薄膜の支持体とする。重量平均分子量が 5×10^5 未満のポリオレフィンを同時に用いることができるが、重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリオレフィンを含まない系では、超延伸による極薄高強度の膜が得られない。

【0011】上記のような多孔性薄膜は次のような方法で製造できる。超高分子量ポリオレフィンを流動パラフィンのような溶媒中に1重量%~15重量%を加熱溶解して均一な溶液とする。この溶液からシートを形成し、急冷してゲル状シートとする。このゲル状シート中に含まれる溶媒量を、塩化メチレンのような揮発性溶剤で抽出処理して10重量%~90重量%とする。このゲル状シートをポリオレフィンの融点以下の温度で加熱し、面倍率で10倍以上に延伸する。この延伸膜中に含まれる溶媒を、塩化メチレンのような揮発性溶剤で抽出除去した後乾燥する。

【0012】別の好適な高分子材料の例はポリカーボネートで、この場合の固体高分子多孔性薄膜はポリカーボネート薄膜に対し原子炉中で荷電粒子を照射し、荷電粒子が通過した飛跡をアルカリエッチングして孔を形成する方法で作製することもできる。このような薄膜は例えばニュークリポアー・メンブレンとしてポリカーボネート及びポリエステル製品が上市されている。

【0013】そのほか、ポリエステル、ポリメタアクリレート、ポリアセタール、ポリ塩化ビニリデン、テトラフルオロポリエチレン等を用いることができる。これらの固体高分子多孔薄膜は、通常、屈折率が1.48~1.56程度であるが、本発明では電解液と屈折率の調整を図ることを特徴としており、屈折率が1.48~1.56の範囲外の固体高分子多孔薄膜は本発明から除外される。

【0014】本発明では、電解液の溶媒としてベンズニトリル（屈折率1.528）、ベンズアルデヒド（屈折率1.545）、サリチル酸メチル（屈折率1.536）、ベンジルアルコール（屈折率1.540）、3-クロロベンジルシアナイド（屈折率1.544）、ベンジルシアナイド（屈折率1.541）、 α -トリニトリル（屈折率1.521）およびエチレングリコールモノフェニルエーテル（屈折率1.543）のうちの少なくとも1種を使用することを特徴としている。これらの溶媒は代表的な固体高分子多孔薄膜の屈折率と近い屈折率を有しているので、これらの溶媒を使用することにより、電解質薄膜における光散乱を防止することが可能である。

【0015】ただし、溶媒として上記のうちの少なくとも1種にその他の有機溶媒を混合してもよいことは勿論である。特に、屈折率の微調整剤として、低屈折率側ではプロピレンカーボネート、 γ -ブチラクトン、ジメ

トキシエタン等、高屈折率側ではポリフェニルエーテル等を使用することができる。固体高分子多孔薄膜との電解液の屈折率は完全に一致することが好適であるが、通常 ± 0.01 の範囲内の差であることが望ましい。

【0016】電解質の溶質としては、上記溶媒に可溶の電解質溶質であれば何でもよいが、代表的にはアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩またはプロトン酸を用いることができる。陰イオンとしてはハロゲンイオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、トリフッ化メタンスルホン酸イオン、ホウフッ化イオン等がある。フッ化リチウム（LiF）、ヨウ化ナトリウム（NaI）、ヨウ化リチウム（LiI）、過塩素酸リチウム（LiClO₄）、チオシアン酸ナトリウム（NaSCN）、トリフッ化メタンスルホン酸リチウム（LiCF₃SO₃）、ホウフッ化リチウム（LiBF₄）、ヘキサフッ化りん酸リチウム（LiPF₆）、りん酸（H₃PO₃）、硫酸（H₂SO₄）、トリフッ化メタンスルホン酸、テトラフッ化エチレンスルホン酸〔C₂F₄（SO₃H）₂〕、ヘキサフッ化ブタンスルホン酸〔C₄F₆（SO₃H）₄〕、などを具体例として挙げる事ができる。

【0017】固体高分子薄膜中に電解液を充填する方法は、含浸、塗布、スプレー等のいずれでもよい。

【0018】

【作用】本発明で用いる溶媒は代表的な固体高分子多孔薄膜の屈折率と近似しているため、得られる電解質薄膜が屈折率差のために光散乱をすることが防止され、光透過率が向上し、また表示素子に用いれば表示が見やすくなる。

【0019】

【実施例】図面を用いて、実施例を説明する。図1にEC表示素子の例を示す。この積層構造において、下からガラス板1、対極2、背景板3、固体電解質薄膜4、EC電極5、透明導電膜6、ガラス板7である。このEC表示素子は反射モードであるので、ガラス板1は必ずしも透明体である必要はなく、また樹脂板などでもよい。対極2にはH₂、O₂の発生が少なく、電気化学的酸化還元反応に対して可逆性のよい、電気容量の大きい材料が用いられる。具体的にはカーボン、遷移金属化合物とカーボンとの複合材または金属酸化物とカーボンの複合材などがある。対極2の厚さは1000Å~10μm程度である。背景板3は白色背景材が一般的で、例えばアルミナ粉末をバインダとともに混練したシート成形したものをいう。背景板3は対極2が兼ねることも可能である。

【0020】固定電解質薄膜4としては、例えば、下記の如く調製したものをいう。例えば、ポリエチレン微多孔膜中に、ベンズニトリルに電解質としての過塩素酸リチウムを溶解させた電解質溶液を含浸したもので、厚みが25μm、イオン導電率が 1.5×10^{-4} S/cmの

特性を有する。ポリエチレンの屈折率は1.540、電解液の屈折率は1.527である。

【0021】EC電極は還元着色するカソード材料と酸化着色するアノード材料の2種類あるが、ここでは代表的な還元着色材であるWO₃を用いる。WO₃は電解質からH⁺ (Li⁺)と電源からの電子が注入されるとWO₃ (透明) + xH⁺ + xe⁻ → H_xWO₃ (青色)の反応を行なう。この反応は可逆的であるが、H_xWO₃の状態では電源回路を開放すると、青色(還元状態)は長時間保持される。還元着色材としてはWO₃のほか、MoO₃, MoS₂, V₂O₅, MgWO₄, Nb₂O₅, TiO₂, W₄O₁₁ (C₂O₄)_xなどを用いることもできる。EC電極5は500~1500Å程度の厚さであるが、これは透明導電膜6上に形成する。

【0022】透明導電膜6は集電電極であり、酸化インジウム錫(ITO)、酸化錫などで形成する。厚さは1000~2000Åが一般的である。透明導電膜6はガラス板7上に形成する。ガラス板7は反射モードだから透明でなければならない。EC電極5と対極2との間に電源から電圧を印加するが、WO₃に還元時には負の電圧をかけ、電圧は1.3~1.6V程度である。

【0023】図2はEC調光素子(ウィンドウ)の例を示す。下から、ガラス板11、透明導電膜12、電極II13、電解質膜14、電極I15、透明導電膜16及びガラス板17の順の積層構造である。この構造では電極I(WO₃)の還元着色に加えて、電極IIに酸化着色型の電極材料、例えばIrO_xなどを用いると、着色効率の高いECDを作製できる特色がある。また、電極IIにも結晶状態の異なるWO₃を用いてもよい。またはNiO_x, CoO_x, K_xFe[Fe(CN)₆], [Fe(CN)₆CO]などが用いられる。

【0024】図2の構造が図1と異なる点は、電極II13は上述の如くIrO_xやWO₃などを用い、500~1500Åの厚みに形成し、電極II13と透明導電膜11が光透過性である点である。図1の構造では、背景板3は光不透過性であり、また対極2は光不透過性でも光透過性でもよい。図2の構造では両電極間に電圧を印加して電極I15(及び電極II13)を着色すると、このECDは調光ガラス(ECウィンドウ)として作用する。なお、この構造で、電極I15(電極II13)をパターン化すれば、透過型の表示素子としても使用できる。

【0025】また、防眩ミラーでは図1において背景板3と対極2とを反射性電極、例えばアルミニウムで構成される。図1及び図2の構造のECDでは、表示モード時の入射光の反射率及び透過率は20~80%であり、耐久寿命は10⁴~10⁷回である。

実施例1

重量平均分子量2×10⁶のポリエチレン4.0重量%を含む流動パラフィン(64cst/40℃)混合液100重量部に2,5-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.125重量部とテトラキス(メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)メタン0.25重量部を、酸化防止剤として加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填し、200℃迄加熱して90分間攪拌し均一な溶液とした。

【0026】この溶液を加熱した金型に充填し、50℃迄急冷してゲル状シートを得た。このゲル状シートを塩化メチレン中に60分間浸漬した後、平滑板にはり付けた状態で塩化メチレンを蒸発乾燥し、流動パラフィン量が異なる7種類の原反シートを得た。得られた原反シートを115℃~130℃の温度で同時二軸延伸を行い、得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥して多孔性薄膜を得た。同膜の膜厚は25μm、空孔率60%、平均孔径200Åであった。

【0027】この多孔性導電膜にベンズアルデヒドに過塩素酸リチウム5wt%溶解させた溶液を浸漬させた薄膜の室温でのイオン導電率と光の透過率、ヘイズ率を調べ、結果を表1に示す。

実施例2~4

実施例1の方法で調製した微多孔膜に、ベンジルアルコール、ベンゾニトリル、サリチル酸メチルの各々にLiClO₄を溶解させた溶液をそれぞれ含浸させた。他は実施例1と同様とし、結果を表1に示す。

比較例1~3

実施例1の方法で調製した微多孔膜に、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、テトラエチレングリコールジメチルエーテルの各々にLiClO₄を溶解させた溶液をそれぞれ含浸させた。他は実施例1と同様とし、結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

表-1

		イオン 導電率 (S/cm)	LiClO ₄ (wt%)	光透過 率 (%)	ヘイズ 率 (%)
実施例1	ベンズアルデヒド	4.4×10^{-4}	5.0	100.0	1.6
実施例2	ベンジルアルコール	1.9×10^{-4}	5.0	100.0	1.6
実施例3	サリチル酸メチル	2.4×10^{-4}	5.0	100.0	2.9
実施例4	ベンゾニトリル	1.5×10^{-4}	5.0	100.0	3.7
比較例1	プロピレンカーボネート	6.0×10^{-4}	5.0	91.0	59.3
比較例2	ジメチルスルホキシド	7.0×10^{-4}	5.0	93.8	25.8
比較例3	エチレングリコールジメチルエーテル	2.0×10^{-4}	15.0	93.1	60.2

【0029】実施例5

エチレングリコールモノフェニルエーテル（屈折率1.534）にトリフッ化メタンスルホン酸リチウム（LiCF₃SO₃）の濃度が5wt%になるように溶解させて電解質溶液を調製した。電解質溶液のイオン導電率は 4.1×10^{-4} S/cm、屈折率は1.536であった。

【0030】該電解質溶液を実施例1で作製したものと同一ポリエチレン多孔膜に含浸させ電解質薄膜を得た。この電解質膜はイオン導電率は 1.2×10^{-4} S/cmであり、光透過率100%、ヘイズ率は1.5%であった。次に上記電解質膜を使用し、電極Iを酸化タングステン、電極IIを酸化ニッケルとして図2に示す構成のEC調光素子を組立てEC性能試験を行った。

【0031】着色の電荷量は7.0ミリクーロン/cm²であり、10⁴回の消着色の繰返しによってもなお良好な応答性を示した。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、電解質薄膜は、光の散乱が少なく十分な透明性を有するため、エレクトロクロミック素子を構成すると、調光素子として応用した場合には優れた光透過を実現し、また表示素子として応用した場合には表示が見やすくなる。

20 【0033】また電解質層は薄くすることが可能で、これにより、平滑性の悪い電極でも十分な密着が実現できるので、EC電極として用いることが可能なので、コスト面でも有利である。

【図面の簡単な説明】

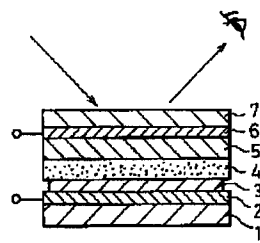
【図1】反射型EC表示素子の模式断面図である。

【図2】透過型調光ガラスの模式断面図である。

【符号の説明】

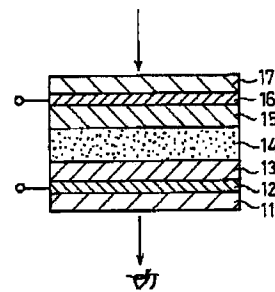
- 1…ガラス板
- 2…対極
- 3…背景板
- 4…固体電解質薄膜
- 5…EC電極(WO₃)
- 6…透明導電膜
- 7…ガラス板
- 11…ガラス板
- 12…透明導電膜
- 13…電極II
- 14…固体電解質薄膜
- 15…電極I
- 16…透明導電膜
- 17…ガラス板

【図1】



ECD素子(表示素子)

【図2】



ECD素子(調光素子)

フロントページの続き

(72)発明者 櫻田 智
 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1
 号 東燃株式会社総合研究所内